

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003649

International filing date: 03 March 2005 (03.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-102787
Filing date: 31 March 2004 (31.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 26 May 2005 (26.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 3 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 0 2 7 8 7

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 1 0 2 7 8 7
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 日本板硝子株式会社

2 0 0 5 年 5 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 K2030470
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 4/86
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社
 内
 【氏名】 麻田 篤志
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社
 内
 【氏名】 猪野 寿一
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社
 内
 【氏名】 佐藤 典明
【特許出願人】
 【識別番号】 000004008
 【氏名又は名称】 日本板硝子株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100128152
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 伊藤 俊哉
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004- 60808
 【出願日】 平成16年 3月 4日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 012298
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0314277

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

ガラス繊維のシート状不織布であって、該不織布を構成するガラス繊維の平均繊維径が $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、平均繊維長が $0.5 \sim 20 \text{mm}$ であり、前記ガラス繊維が C ガラス組成を有することを特徴とするプロトン伝導性膜用補強材。

【請求項 2】

前記ガラス繊維不織布の目付量が $2 \sim 50 \text{g/m}^2$ である請求項 1 に記載のプロトン伝導性膜用補強材。

【請求項 3】

前記ガラス繊維不織布の厚みが $100 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 または 2 に記載のプロトン伝導性膜用補強材。

【請求項 4】

前記ガラス繊維不織布の空隙率が $60 \sim 98$ 体積％である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のプロトン伝導性膜用補強材。

【請求項 5】

前記ガラス繊維不織布がシランカップリング剤で表面処理された請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のプロトン伝導性膜用補強材。

【請求項 6】

前記シランカップリング剤の付着量が、前記ガラス繊維不織布の表面積に対して、 $0.5 \sim 200 \text{mg/m}^2$ である請求項 5 に記載のプロトン伝導性膜用補強材。

【請求項 7】

前記ガラス繊維不織布は、ガラス繊維同士がバインダーで拘束されている請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のプロトン伝導性膜用補強材。

【請求項 8】

前記バインダーが液状バインダーであり、その固形分添加量が、ガラス繊維質量に対して、 $0.5 \sim 10$ 質量％である請求項 7 に記載のプロトン伝導性膜用補強材。

【請求項 9】

前記液状バインダーがコロイダルシリカである請求項 8 に記載のプロトン伝導性膜用補強材。

【請求項 10】

前記バインダーが繊維状バインダーであり、その固形分添加量が、ガラス繊維質量に対して、 $1 \sim 40$ 質量％である請求項 7 に記載のプロトン伝導性膜用補強材。

【請求項 11】

請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載のプロトン伝導性膜用補強材を用いたプロトン伝導性膜。

【請求項 12】

請求項 11 に記載のプロトン伝導性膜を用いた燃料電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プロトン伝導性膜用補強材、プロトン伝導性膜およびそれを用いた燃料電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池の電解質膜として利用されるプロトン伝導性膜の補強材に関し、さらに、この補強材にて補強されたプロトン伝導性膜、およびそれを用いた燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、燃料電池は、発電効率が高かつ環境負荷が小さいため、環境にやさしい新エネルギーとして注目されている。燃料電池は、一般に電解質の種類によりいくつかのタイプに分類される。なかでも、固体高分子型燃料電池（PEFC）は、高出力かつ小型軽量化が容易であり、さらに量産効果による低コスト化も期待できることから、小規模オンサイト型、自動車用、携帯用等の燃料電池として次世代の主力とされている。

【0003】

現在、高分子膜（プロトン伝導性膜）として主に使用されているものは、パーフルオロアルキレンを主骨格とし、一部にパーフルオロビニルエーテル側鎖の末端にスルホン酸基、カルボン酸基等のイオン交換基を有するフッ素系膜であり、例えば、Nafion（登録商標）膜（DuPont社製）、Dow膜（Dow Chemical社製）、Aciplex（登録商標）膜（旭化成工業社製）、Flemion（登録商標）膜（旭硝子社製）等が知られている。

【0004】

これらのフッ素系膜は、水を含有することで、ポリマー中のスルホン酸がイオン化して親水性となり、イオン化した分子が集合してクラスタを形成し、これがプロトンの通り道となる。しかし、この高分子膜は含水にともなって膨潤し、寸法の増大、機械強度の低下、長時間運転時のクリープ発生を招き、スタック組み立て時の取扱い性および運転開始後の耐久性が低下してしまう。

【0005】

これを解決するために、各種補強材による高分子膜の補強が試みられている。例えば、特許文献1では、フィブリル状のフルオロカーボン重合体からなる補強材で、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体からなるプロトン交換膜中に、混合・分散させて補強した例が示されている。

【0006】

さらに、特許文献2では、延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンに高分子固体電解質膜を含浸することにより、熱プレスで薄くしても破壊することのない強靱な膜を作製した例が示されている。

【0007】

一方、特許文献3では、シランカップリング剤で表面処理した無機繊維でフッ素系高分子を補強し、炭化水素系高分子をグラフト重合した後、スルホン酸基を導入している。この場合、無機繊維を含有せしめたフッ素系高分子の部分はプロトン伝導体ではなく、高分子膜のすべてがプロトン伝導に寄与するわけではないため、プロトン伝導性が上述したフッ素系電解質膜より劣る。

【0008】

また、特許文献4では、ポリエチレンオキシド等の有機重合体に、ケイ素、チタン、ジルコニウム等の金属酸化物3次元架橋構造体を複合化した膜に、繊維等の補強材を用いて、その強度を増すことが示されている。こうした補強用の繊維としては、アクリル、ポリエステル、ポリプロピレン、フッ素樹脂等の高分子素材の繊維や、絹、綿、紙等の天然素材系の繊維、ガラス繊維等の素材の繊維およびそれらの織物が挙げられる。これらの中でも、強度や膜組成物との親和性から、ガラス繊維およびその織物を用いることが好ましい

ことが、特許文献4には記載されている。

【0009】

さらに、特許文献5では、無作為に配向した個々の繊維の多孔質支持体を形成し、支持体にイオン伝導性ポリマー材料を含浸させることにより、寸法安定性および取扱い適性が向上することが示されている。ここで、適当な繊維として、ガラス、ポリマー、セラミック、石英、シリカ、炭素または金属の繊維が例示され、好ましくはガラス、セラミック、または石英の繊維であることが述べられている。

【0010】

【特許文献1】特開2001-345111号公報

【特許文献2】特開2003-142122号公報

【特許文献3】特開平11-204121号公報

【特許文献4】特開2001-307545号公報

【特許文献5】特開平10-312815号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

特許文献1のフィブリル状のフルオロカーボン重合体、および特許文献2の延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンのような微細繊維状のフッ素系ポリマーからなる補強材は、プロトン伝導性膜に対する補強効果は示されている。しかし、この補強材は、ガラス繊維不織布および織布、ポリプロピレン不織布、ポリエチレン多孔フィルム等の一般に市販される多孔体に比較して、極めて高価である。

【0012】

一方、安価かつ高強度の多孔体として広く知られる、ポリプロピレン不織布、ポリエチレン多孔フィルム等のポリオレフィン系の多孔体は、一般に燃料電池用のプロトン伝導性膜に要求される高温かつ酸性の環境下での使用に適していない。

【0013】

特許文献3のシランカップリング剤で表面処理した無機繊維は、繊維長が短く、実施例に示される繊維の長さは約20 μm （繊維径0.6 μm 、アスペクト比33）である。

【0014】

また、特許文献4の実施例では、電解質膜組成物中に長さ70 μm 、繊維直径10 μm の粉砕ガラス繊維を混入している。補強用の繊維として、このような極めて短い繊維を混合、分散させて補強した場合、引張強度はある程度向上する。しかし、高分子膜の含水による膨潤や、乾燥硬化時の収縮ともなう寸法変化の抑制効果は低くなる。

【0015】

特許文献5では、実施例として市販のガラス繊維不織布、切断されたガラス繊維とガラスマイクロファイバーの混合湿式抄造シート、石英ファイバーのシートでの補強効果が例示されている。しかし、ガラスに要求される性能や適切な組成は明示されていない。

【0016】

プロトン伝導性の電解質の内部は酸性環境下であり、その補強材にも高い耐酸性が要求される。したがって、ガラス繊維としてよく用いられるEガラス組成は、耐酸性の劣るので不適切である。Eガラス組成では、長期間の使用において、ガラス繊維内部からアルカリ成分が溶出してしまう。

【0017】

そこで、プロトン伝導性膜補強用のガラス繊維としては、酸性環境下での使用に適したCガラスの使用が好ましい。また、高い補強効果を得るためには、補強材を構成する繊維の繊維長は長い方が好ましく、連続繊維からなる織布であることがより好ましい。

【0018】

しかしながら、Cガラス組成からなるガラス繊維は極細の長繊維化が難しいため、燃料電池用プロトン伝導性膜として適切な厚さ50 μm 以下のガラス繊維織布を作製することは極めて困難である。

【0019】

以上のように、プロトン伝導性膜に要求される高温（例えば100℃以上）で十分な耐久性や耐酸性を有し、しかも機械的性能等を満足し、かつ安価なプロトン伝導性膜の補強材は、未だ存在しなかった。

【0020】

そこで本発明は、耐熱性や耐酸性に優れ、さらに寸法安定性を有するプロトン伝導性膜の補強材を、安価に提供することにある。さらには、その補強材を用いたプロトン伝導性膜および燃料電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明は、高分子固体電解質型燃料電池に好ましく用いられるプロトン伝導性膜用補強材であって、Cガラス組成のガラス繊維不織布からなることを要旨とする。

【0022】

すなわち、請求項1に記載の発明として、

ガラス繊維のシート状不織布であって、該不織布を構成するガラス繊維の平均繊維径が0.1～20 μ m、平均繊維長が0.5～20mmであり、前記ガラス繊維がCガラス組成を有することを特徴とするプロトン伝導性膜用補強材である。

【0023】

請求項2に記載の発明として、

前記ガラス繊維不織布の目付量が2～50g/m²である請求項1または2に記載のプロトン伝導性膜用補強材である。

【0024】

請求項3に記載の発明として、

前記ガラス繊維不織布の厚みが100 μ m以下である請求項1または2に記載のプロトン伝導性膜用補強材である。

【0025】

請求項4に記載の発明として、

前記ガラス繊維不織布の空隙率が60～98体積％である請求項1～3のいずれか1項に記載のプロトン伝導性膜用補強材である。

【0026】

請求項5に記載の発明として、

前記ガラス繊維不織布がシランカップリング剤で表面処理された請求項1～4のいずれか1項に記載のプロトン伝導性膜用補強材である。

【0027】

請求項6に記載の発明として、

前記シランカップリング剤の付着量が、前記ガラス繊維不織布の表面積に対して、0.5～200mg/m²である請求項5に記載のプロトン伝導性膜用補強材である。

【0028】

請求項7に記載の発明として、

前記ガラス繊維不織布は、ガラス繊維同士がバインダーで拘束されている請求項1～6のいずれか1項に記載のプロトン伝導性膜用補強材である。

【0029】

請求項8に記載の発明として、

前記バインダーが液状バインダーであり、その固形分添加量が、ガラス繊維質量に対して、0.5～10質量％である請求項7に記載のプロトン伝導性膜用補強材である。

【0030】

請求項9に記載の発明として、

前記液状バインダーがコロイダルシリカである請求項8に記載のプロトン伝導性膜用補強材である。

【0031】

請求項 10 に記載の発明として、

前記バインダーが繊維状バインダーであり、その固形分添加量が、ガラス繊維質量に対して、1～40 質量%である請求項 7 に記載のプロトン伝導性膜用補強材である。

【0032】

請求項 11 に記載の発明として、

請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のプロトン伝導性膜用補強材を用いたプロトン伝導性膜である。

【0033】

請求項 12 に記載の発明として、

請求項 11 に記載のプロトン伝導性膜を用いた燃料電池である。

【発明の効果】

【0034】

本発明におけるプロトン伝導性膜用補強材は、C ガラス組成を有するガラス繊維からなる不織布であるので、耐熱性および耐酸性が高く、高温の酸性環境下でも必要な強度を十分に保つことができる。また、より安価に、プロトン伝導性膜用の補強材を提供することができる。

【0035】

さらに、このガラス繊維不織布にシランカップリング剤処理および／またはバインダー処理の表面処理を施すことにより、補強効果をさらに高めることができる。表面処理を施した補強材を用いることにより、機械的強度、寸法安定性、取扱い性、耐久性に優れ、良好なプロトン伝導性を示すプロトン伝導性膜を提供することができる。

加えて、このプロトン伝導性膜を用いて燃料電池を構成することにより、発電効率の高い燃料電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

本発明においては、プロトン伝導性膜の補強材として、酸性環境下での使用に適した C ガラス組成のガラス繊維不織布を用いる。

【0037】

ガラス繊維の組成としては、鉛蓄電池等酸性雰囲気を用いられる C ガラス組成のものが好ましい。ガラス繊維用の公知の組成の中で、C ガラス組成が最も耐酸性が高いからである。

【0038】

さらに、本発明による補強材は、その補強効果を向上させるために、適切な表面処理が施されるとよい。具体的には、シランカップリング剤処理やバインダー処理が有効である。

【0039】

なお、ガラス繊維にシリカ等の被膜を形成するなどの表面処理を施してもよい。この表面処理の方法は、ガラス繊維の耐熱性および耐酸性を損なわないものであれば、特に限定されるものではない。

【0040】

固体高分子型燃料電池の電解質膜としての機能を確保するためには、電解質膜の骨格となるガラス繊維不織布の厚さは、100 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは 50 μm 以下である。このような厚みにするためには、ガラス繊維不織布を構成するガラス繊維の平均直径としては、0.1～20 μm であることが必要である。

平均直径が、0.1 μm 未満では、製造コストが極端に高くなり現実的でなく、一方、20 μm を超えると、50 μm 以下の厚みで均一な不織布の形成ができなくなる。

【0041】

さらに、ガラス繊維不織布を構成する平均繊維長としては、0.5～20 mm であることが必要である。0.5 mm 未満では、不織布の機械的強度が著しく低下し、そのため電

解質膜の補強効果が減少し、取扱い性が極めて悪くなる。

一方、20 mmを超えると、不織布形成時の分散性が低下し、電解質膜の骨格となるガラス繊維不織布として必要な厚みの均一性や、目付量の均一性が得られない。ここで、不織布の目付量とは、単位面積当たりの質量をいう。

【0042】

ここで、ガラス繊維不織布として必要な厚みの均一性や目付量の均一性とは、電解質膜の厚みに対して、厚みや目付量がそれぞれ、+5%～-15%、より好ましくは+0%～-10%の範囲内にあることをいう。

【0043】

また、上述のガラス繊維不織布の厚さとするためには、ガラス繊維不織布の目付量は、 $2 \sim 50 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $3 \sim 25 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。

2 g/m^2 以下では、ガラス短繊維同士の絡みが少なくなり十分な引張強度を得ることができない。一方、 50 g/m^2 を超えると、電解質膜の補強材としては厚くなりすぎ、これを薄くするためにプレス等によって密度を高くすれば、ガラス繊維がその交差点で折れて短くなり、引張強度が著しく低下するなどの問題が生じる。

【0044】

また、ガラス繊維不織布は、その空隙率が60～98体積%であることが好ましい。空隙率が98体積%を超えると、強度が著しく低くなり、補強材としての役割を果たさなくなる。また、剛性の低下も著しくなり、電解質の収縮による変形を抑える役割も果たさなくなる。一方、60体積%未満では、プロトン伝導率が低下する。より好ましい空隙率は80～98体積%であり、さらに好ましい空隙率は90～95体積%である。

【0045】

ちなみに、平均直径約 $0.7 \mu\text{m}$ 、平均長さ約4 mmのガラス短繊維を、機械的な圧縮工程なしに湿式抄造した場合、厚さ $30 \mu\text{m}$ で空隙率95体積%程度の補強材を作製することができる。

【0046】

なお、空隙率Vの値は、不織布に20 kPaで加圧してその厚みtをダイヤルゲージで測定し、不織布の単位面積当たりの質量W、ガラス繊維の密度 ρ_G (約 $2.5 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ($= 2.5 \text{ g/cm}^3$)) およびバインダー材料の真密度 ρ_B (空隙を含まない、物質自身が占める体積だけを密度算定用の体積とする密度)、バインダー材料の固形分の質量比率 c_B の値から、次式により求めることができる。

【0047】

(数1)

$$V(\%) = [1 - W/t \times \{ (1 - c_B) / \rho_G + c_B / \rho_B \}] \times 100$$

【0048】

上述したガラス繊維不織布だけでも、プロトン伝導性膜に対する補強の効果はある。しかしながら、ガラス繊維とプロトン伝導ポリマーとの界面において、その熱膨脹率の差や高分子膜形成時の応力によって、微小な剥離が形成される。微小な剥離が起きた部分の近傍においては、ガラス繊維によるポリマーの変形の抑制効果が低下する。そのため、実際の補強効果は、ガラス繊維不織布が有する本来の効果よりも一般に低くなる。

【0049】

これを解決し、補強効果をさらに向上させる手段として、シランカップリング剤によるガラス繊維の表面処理が有効である。ガラス繊維表面を適切な条件でシランカップリング剤処理を施すことにより、ガラス繊維とプロトン伝導ポリマーとの接着性が向上し、上述した微小な剥離の形成が抑えられ、ガラス繊維による補強効果が極めて高くなる。

【0050】

なお、シランカップリング剤の付着量としては、ガラス繊維表面積に対して、 $0.5 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ であることが好ましい。付着量が 0.5 mg/m^2 未満であれば、シランカップリング剤がガラス繊維表面を充分覆うことができず、ガラス繊維とポリマーとの接着力向上効果が低くなる。また、付着量が 200 mg/m^2 を超えれば、ガラス繊維とポ

リマーの間にシランのみからなる低強度の層が形成され、その層内での破壊が起きやすくなり、見かけ上ガラス繊維とポリマーとの接着力向上効果が低くなる。

【0051】

本発明に用いられるシランカップリング剤は、ガラス繊維とプロトン伝導性ポリマーとの接着力向上効果を示すものであれば、特に限定されないが、取扱いが容易であることから、アミノシランまたはアクリルシランが好ましい。

【0052】

また、ガラス繊維不織布は繊維同士が接着されておらず、繊維の絡み合いによって機械的強度が維持されている。つまり、ポリマーの変形にともなってそれに接着するガラス繊維も移動してしまう。そこで、バインダーを使用してガラス繊維同士を拘束するようにすれば、このガラス繊維間の移動が低減される。具体的には、液状バインダーではガラス繊維同士の交点を接着すればよく、繊維状バインダーではガラス繊維とバインダー繊維とを接着または絡めるとよい。その結果、ガラス繊維不織布の補強の効果は向上する。

【0053】

液状バインダーとしては、硬化後の材料の耐熱性および耐酸性がよいものであれば材質は特に限定されず、アクリル樹脂ディスパージョンまたはエマルジョン、フッ素樹脂ディスパージョンまたはエマルジョン、シリコーン樹脂ディスパージョンまたはエマルジョン、ポリイミドワニス、ポリビニルアルコール溶液、コロイダルシリカ、アルキルシリケート、ケイ素またはチタンのアルコキシド、チタニアゾル等が例示できる。

また、繊維状バインダーもまた、耐熱性および耐酸性がよいものであれば材質は特に限定されず、叩解セルロース、アクリル繊維、フッ素樹脂繊維、アラミド繊維、ポリエステル繊維、ポリオレフィン繊維等が例示できる。

【0054】

液状バインダーの場合、固形分添加量として、ガラス繊維質量に対して、0.5～10質量%であることが好ましい。添加量が0.5質量%未満では、バインダーによるガラス繊維同士の接着効果が低くなる。添加量が10質量%を超えれば、ガラス繊維間に膜を形成し、プロトン伝導を阻害する。この液状バインダーとしては、耐酸性、耐熱性に特に優れるコロイダルシリカを用いることが、より好ましい。

【0055】

繊維状バインダーの場合、固形分添加量として、ガラス繊維質量に対して、1～40質量%であることが好ましい。添加量が1質量%未満では、バインダーによるガラス繊維の接着または絡み合いの効果が低くなる。添加量が40質量%を超えれば、ガラス繊維の固定が著しくなり、ガラス繊維の開繊を低減させ、ポリマー溶液含浸時の繊維間への充分な浸透を阻害する。

【0056】

また、繊維直径が20 μm を超えると、50 μm 以下の厚みの不織布に局所的な凸部を生じ、均一な不織布の形成を阻害するので、繊維直径は20 μm 以下であることが好ましい。ただし、不織布形成の過程で変形あるいは溶解して、不織布作製完了後に凸部を生じない場合はこの限りではない。

【0057】

上述のシランカップリング剤処理と、上述のバインダー添加とは、それぞれ独立したメカニズムで補強の効果を発揮するため、それらは併用することができ、その効果は相乗される。

【0058】

さらに、プロトン伝導性膜を得るには、上述した補強材に電解質を固着させるが、その電解質は、プロトン伝導型のものであればどのような組成のものでもよい。

【0059】

本発明のプロトン伝導性膜は、公知の手段を用いて、燃料電池の電解質膜として使用することができる。また、本発明の燃料電池は、プロトン伝導型高分子固体電解質燃料電池であればどのような構成でもよい。

【実施例】

【0060】

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明の要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0061】

（実施例1）

表1に示したCガラス組成を有し、平均直径 $0.7\mu\text{m}$ で平均長さ約 3mm のガラス短繊維を95質量%、叩解セルロース繊維を5質量%、同時に、繊維を解きほぐすためのバルパーに投入し、硫酸で $\text{pH}2.5$ に調製した水溶液中で十分に解離、分散させ、抄紙用のスラリーを作製した。

【0062】

なお、実施例1～3では、表1に示したCガラス組成を有するガラス繊維にて、補強材を構成したが、これに限られることなく、表1に併せて示した一般的なCガラス組成であってもよいことはいうまでもない。

【0063】

（表1）

成 分	C ガラス組成 (質量%)	一般のC ガラス組成 (質量%)
SiO_2	65	63～72
Al_2O_3	4	1～7
CaO	7	4～11
MgO	3	0～5
B_2O_3	5	0～8
R_2O	12	9～19
Fe_2O_3	—	0～0.2
Li_2O	0.5	0～1
ZnO	3.5	0～6
F_2	—	0～1

注： R_2O は、 Na_2O と K_2O の合計を表す。

【0064】

これらのガラス繊維分散液を、湿式抄紙装置を用いて、ガラス繊維不織布を作製した。得られたガラス繊維不織布は、上述した2種類の繊維を上述の配合比で含有し、厚みが $50\mu\text{m}$ であり、目付量は $8\text{g}/\text{m}^2$ であった。このガラス繊維不織布は、プロトン伝導性膜用の補強材として使用できる。この補強材の空隙率は、約95体積%であった。

【0065】

つぎに、この補強材を用いてプロトン伝導性膜を作製する。この補強材に、フッ素系ポリマー電解質分散液ナフィオン（登録商標）DE2020（デュボン社製）をイソプロピルアルコールで希釈した液を含浸させ、12時間以上自然乾燥した後、 120°C で1時間熱処理して、プロトン伝導性膜を得た（図1参照のこと）。なお、電解質分散液の濃度および含浸量は、熱処理後の厚みが $50\mu\text{m}$ になるように調整した。

【0066】

図1において、プロトン伝導性膜1は、補強材であるガラス繊維不織布10に、フッ素系ポリマー電解質20が含浸されて構成されている。

【0067】

なお、ガラス繊維および電解質の密度、ならびにガラス繊維不織布の空隙率から、このプロトン伝導性膜中のガラス繊維含有率は、約12質量%と算出される。

【0068】

(実施例 2)

実施例 1 にて作製したガラス繊維不織布に、アミノシランをイオン交換水に溶解した水溶液を含浸させた後、オープンにて 120℃、1 時間熱処理して、プロトン伝導性膜の補強材であるガラス繊維不織布を作製した。このとき、アミノシラン水溶液の濃度および含浸量を調整して、ガラス繊維表面積当たりの固形分付着量が 10 mg/m^2 となるようにした。この補強材を用い、実施例 1 と同じ手順にて電解質分散液を含浸し、プロトン伝導性膜を得た。

【0069】

(実施例 3)

実施例 1 にて作製したガラス繊維不織布に、コロイダルシリカの純水による希釈液を含浸させた後、オープンにて 100℃、30 分間乾燥して、プロトン伝導性膜の補強材であるガラス繊維不織布を作製した。このとき、コロイダルシリカ希釈液の濃度および含浸量を調整して、ガラス繊維質量当たりの固形分付着量が 5 質量% となるようにした。この補強材を用い、実施例 1 と同じ手順にて電解質分散液を含浸し、プロトン伝導性膜を得た。

【0070】

(比較例 1)

実施例 1 と同じ電解質分散液を、底面の平坦性の良好なガラス製シャーレに入れ、12 時間以上自然乾燥した後、120℃で 1 時間熱処理して、プロトン伝導性膜を得た。電解質分散液の濃度は実施例 1 と同様とし、液量は熱処理後の厚みが $50 \mu\text{m}$ になるように調整した。

【0071】

(比較例 2)

実施例 1 にて作製したガラス繊維不織布に、約 10 MPa の圧力を加えて粉砕し、アミノシランをイオン交換水に溶解した水溶液を含浸させた後、オープンにて 120℃、1 時間熱処理して、プロトン伝導性膜のフィラーであるガラス繊維微粉末を作製した。このとき、アミノシラン水溶液の濃度および含浸量を調整して、ガラス繊維表面積当たりの固形分付着量が 10 mg/m^2 となるようにした。

【0072】

このガラス繊維微粉末を、実施例 1 と同じ電解質分散液に約 12 質量% 混合し、ペイントシェーカーにて 1,670 回転毎秒 (100 rpm) で、5 分間攪拌して、ガラス繊維混合電解質分散液を得た。これを、平坦性の良好な底面を有するガラス製のシャーレに入れ、12 時間以上自然乾燥した後、120℃で 1 時間熱処理して、プロトン伝導性膜を得た。電解質分散液の濃度は、実施例 1 と同様とし、液量は熱処理後の厚みが $50 \mu\text{m}$ になるように調整した。

【0073】

実施例 1～3 および比較例 1～2 で作製したプロトン伝導性膜について、下記の試験を行った。試験の結果を表 2 に示す。

【0074】

(引張強度測定)

プロトン伝導性膜を、幅 20 mm×長さ 80 mm に切断して試験片を作製し、チャック間隔 30 mm で、10 mm/分の速度で引っ張って、破断時の荷重 (N) を測定した。これをサンプル厚みおよび幅の実測値で除して、引張強度 (MPa) を算出した。ここで、サンプル厚みはマイクロメータにて測定した。

【0075】

(面積膨潤率測定)

プロトン伝導性膜を、約 40 mm×約 70 mm に切断して試験片を作製し、乾燥状態での寸法 (縦および横) を測定した後、イオン交換水中に 12 時間以上浸漬し、含水状態の寸法 (縦および横) を再度測定した。この測定結果から乾燥状態での試験片面積、ならびに含水状態での試験片面積を算出し、それらを次式に代入すると、プロトン伝導性膜の含水にともなう膨潤による面積増加率が算出される。これを本明細書では、面積膨潤率と定

義する。

【 0 0 7 6 】

(数 2)

面積膨潤率 (%) = (含水状態の面積 / 乾燥状態の面積 - 1) × 100

【 0 0 7 7 】

(プロトン伝導度評価)

プロトン伝導性膜を湿潤状態とし、インピーダンスアナライザを用い、直流 2 端子法にてプロトン伝導度を測定した。

【 0 0 7 8 】

(表 2)

例番号	引張強度 [MP a]	面積膨潤率 [%]	プロトン伝導度 [S / m]
実施例 1	9	1 2	1 2
実施例 2	1 7	0	1 1
実施例 3	1 2	0	1 0
比較例 1	6	2 1	1 3
比較例 2	7	1 8	1 2

S : ジーメンス (A / V)

【 0 0 7 9 】

上記の実施例および比較例の結果から明らかなように、本発明による実施例 1 ~ 3 は、比較例 1 ~ 2 に比べて、引張強度が大きくなっている。また、面積膨潤率は、その値が小さくなっており、良好な結果が得られている。特に、実施例 2 および 3 における寸法変化の改善効果は著しい。

【 0 0 8 0 】

アミノシラン処理を施した繊維状微粉末を約 1 2 質量 % 含む比較例 2 では、その引張強度と膨潤率が、ガラス繊維を全く含まない比較例 1 と大差がない。そればかりか、同じくアミノシラン処理を施したガラス繊維不織布を約 1 2 質量 % 含む実施例 2 に比べ、引張強度と膨潤率が大きく劣る。以上のことから、繊維長が極めて短いガラス繊維状粉末を用いたプロトン伝導性膜では、補強効果が低いことが示される。

【 0 0 8 1 】

なお、実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 2 を用いて得られたプロトン伝導性膜は、いずれも良好なプロトン伝導性を示した。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 2 】

【図 1】 本発明によるプロトン伝導性膜の断面構造を示す概念模式図である。

【符号の説明】

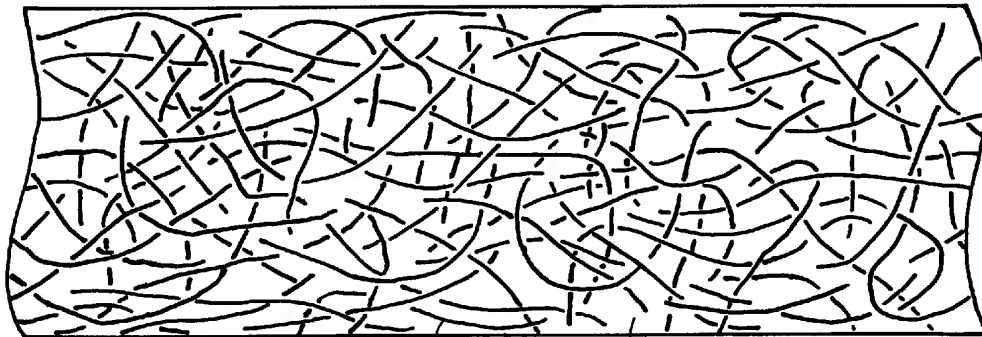
【 0 0 8 3 】

- 1 : プロトン伝導性膜、
- 1 0 : プロトン伝導性膜用補強材 (ガラス繊維不織布)
- 2 0 : フッ素系ポリマー電解質

【書類名】 図面

【図 1】

1
↓



10

20

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性や耐酸性に優れたプロトン伝導性膜を得るのに好適なプロトン伝導性膜用補強材を提供する。さらには、その補強材を用いたプロトン伝導性膜および燃料電池を提供する。

【解決手段】 ガラス繊維のシート状不織布であって、該不織布を構成するガラス繊維の平均繊維径が $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、平均繊維長が $0.5 \sim 20 \text{mm}$ であり、前記ガラス繊維がCガラス組成を有することを特徴とするプロトン伝導性膜用補強材である。さらに、ガラス繊維不織布の目付量が $2 \sim 50 \text{g/m}^2$ であることが好ましい。

【選択図】 図1

出願人履歴

0 0 0 0 0 4 0 0 8

20001214

住所変更

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号

日本板硝子株式会社

0 0 0 0 0 4 0 0 8

20040701

住所変更

東京都港区海岸二丁目 1 番 7 号

日本板硝子株式会社